

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-294890
 (43)Date of publication of application : 20.10.2000

(51)Int.CI. H05K 1/09
 C08G 59/42
 C08L 63/00
 C09D 5/34
 C09D163/00
 H05K 1/11
 H05K 3/40

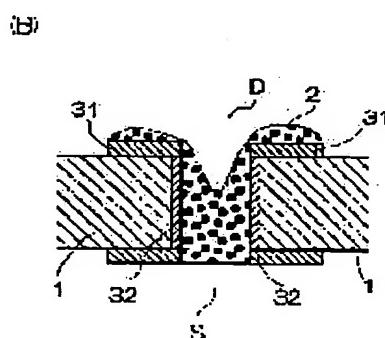
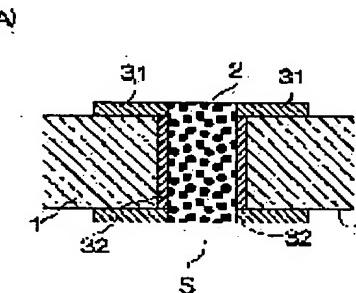
(21)Application number : 11-103131 (71)Applicant : NGK SPARK PLUG CO LTD
 (22)Date of filing : 09.04.1999 (72)Inventor : SUMI YASUSHI
 KOJIMA TOSHIYUMI
 OKUYAMA MASAHIKO

(54) PASTE FOR FILLING THROUGH HOLE, PRINTED WIRING BOARD USING THAT AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent a recess from being formed at the open face of a through hole and sufficiently lengthen the time for which paste is processible by specifying cure starting temperature obtained from a heating curve containing a plurality of independent heating peak when temperature is raised at a specific rate.

SOLUTION: Using a differential scanning calorimeter, a heating curve which contains two independent heating peaks when temperature is raised at a rate of 10° C/min is obtained. It is preferable that the cure starting temperature obtained from the heating curve should be 90° C-135° C and it is especially preferable that the cure starting temperature should be 110° C-130° C. If the cure starting temperature is less than 90° C, paste starts to gelate or be cured immediately after the paste is prepared as the result of mixture of various types of resin and the like and the time for which the paste is processible is shortened. This is undesirable. If the temperature exceeds 135° C, the amount of paste flowing out of a through hole S is increased due to bleed-out and a recess D is prone to be formed on the open face of the through hole S.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

Page Blank (Input)

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2000-294890
(P2000-294890A)

(43)公開日 平成12年10月20日 (2000.10.20)

(51)Int.Cl.

H 05 K 1/09
C 08 G 59/42
C 08 L 63/00
C 09 D 5/34
163/00

識別記号

F I

H 05 K 1/09
C 08 G 59/42
C 08 L 63/00
C 09 D 5/34
163/00

マーク (参考)
D 4 E 3 5 1
4 J 0 0 2
4 J 0 3 6
4 J 0 3 8
5 E 3 1 7

審査請求 未請求 請求項の数 9 O.L. (全 11 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平11-103131

(71)出願人 000004547

日本特殊陶業株式会社
愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号

(22)出願日

平成11年4月9日(1999.4.9)

(72)発明者 墓 泰志
名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊
陶業株式会社内

(72)発明者 小島 敏文
名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊
陶業株式会社内

(74)代理人 100094190
弁理士 小島 清路

最終頁に続く

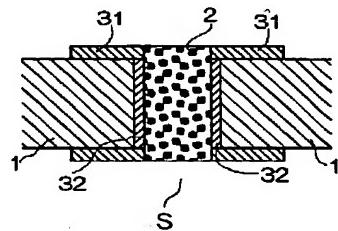
(54)【発明の名称】スルーホール充填用ペースト並びにそれを用いたプリント配線板及びその製造方法

(57)【要約】

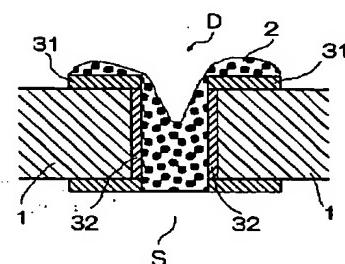
【課題】スルーホール周縁の導体層が親油化処理等されることにより、水に対する接触角が大きく、疎水性であっても、ペーストがその導体層の表面を伝って流れ出すことなく硬化させることができ、硬化後はスルーホールの開口面に凹部を生ずることなくスルーホールを埋めることができるスルーホール充填用ペーストを提供する。また、このペーストは上記特性を有し、且つ可使時間が長い。

【解決手段】示差走査熱量計により10°C/分の速度で昇温させた場合の発熱曲線から求められる硬化開始温度が90~135°Cであり、更に、硬化開始温度と発熱曲線から求められる発熱ピーク温度との温度差が20°C以下であるように、エポキシ樹脂及び硬化剤を選択し、ペーストを調整する。この硬化剤としては、トリメリテイト系硬化剤を使用することが好ましい。

(A)



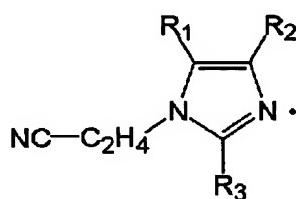
(B)



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 プリント配線板に用いられるスルーホール充填用ペーストであり、示差走査熱量計により 10°C / 分の速度で昇温させた場合に、独立した 2 つの発熱ピークを有する発熱曲線が得られ、該発熱曲線から求められる硬化開始温度が 90 ~ 135°C であることを特徴とするスルーホール充填用ペースト。

【請求項 2】 上記硬化開始温度と、上記発熱曲線から

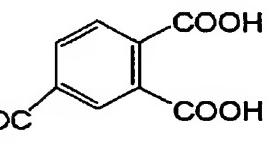


求められる低温側の発熱ピーク温度との温度差が 20°C 以下である請求項 1 記載のスルーホール充填用ペースト。

【請求項 3】 上記スルーホール充填用ペーストはエポキシ系樹脂及び硬化剤を含有し、該硬化剤は下記一般式

(1) で表される請求項 1 記載のスルーホール充填用ペースト。

【化 1】



(但し、R₁、R₂及びR₃は各々水素原子又は炭素数 1 ~ 15 のアルキル基であり、R₁、R₂及びR₃は各々同一であっても、異なっていてもよい。)

【請求項 4】 基板の外表面であり且つ該基板に設けられたスルーホールの開口端の周縁に周縁導体層が形成され、該周縁導体層の表面が親油化処理されたプリント配線板に用いられる請求項 1 記載のスルーホール充填用ペースト。

【請求項 5】 基板に設けられたスルーホールと、該基板の外表面であり且つ該スルーホールの開口端の周縁に形成された周縁導体層と、を備えるプリント配線板において、該スルーホールの内部は請求項 1 乃至 4 のうちのいずれか 1 項に記載のスルーホール充填用ペーストからなる硬化体により構成されていることを特徴とするプリント配線板。

【請求項 6】 上記周縁導体層は親油化処理が施されている請求項 5 記載のプリント配線板。

【請求項 7】 上記周縁導体層の表面の水に対する接触角は 90 度以上である請求項 6 記載のプリント配線板。

【請求項 8】 基板の外表面であり且つ該基板に設けられたスルーホールの開口端の周縁に形成された周縁導体層の表面に親油化処理を施し、次いで、該スルーホールに請求項 1 乃至 4 のうちのいずれか 1 項に記載のスルーホール充填用ペーストを充填し、その後、該スルーホール充填用ペーストを加熱し、硬化させる工程を備えることを特徴とするプリント配線板の製造方法。

【請求項 9】 上記親油化処理した後の上記周縁導体層の表面の水に対する接触角は 90 度以上である請求項 8 記載のプリント配線板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、スルーホール充填

(1)

用ペースト並びにそれを用いたプリント配線板及びその製造方法に関する。更に詳しくは、スルーホールにスルーホール充填用ペーストを充填し、加熱硬化させた後に、スルーホールの開口面に凹部が形成されることを防止することができ、且つこのスルーホール充填用ペーストをゲル化乃至硬化させることなく使用することができる時間（以下、単に可使時間という。）が十分に長いスルーホール充填用ペーストを提供する。また、スルーホールの開口面に凹部が形成されないため、密着性及び耐久性に優れたプリント配線板及びその製造方法に関する。本発明は、スルーホールが形成された基板の外表面であり且つスルーホールの開口端の周縁に形成された周縁導体層に、樹脂との密着性を向上させるための防錆処理等の親油化処理が施されている場合に、特に有用である。また、このスルーホール充填用ペーストを用いたプリント配線板は、MPU 用 IC パッケージ等に使用することができる。

【0002】

【従来の技術】 電気、電子機器等の小型化に伴い、搭載される回路もより小型化、高密度化が促進され、プリント配線板の多層化が多く行われる様になった。このプリント配線板を多層化する方法として、基板に設けられたスルーホールに樹脂を充填し、硬化させ、その後、この基板上に絶縁層と、回路となる導体層とを交互に積層する手法がある。このような手法を用いる場合、基板に形成された銅めっき及び銅箔等からなる導体層の表面に粗面化処理を施した後に、この導体層上に積層される層間絶縁層及びソルダーレジスト層等との密着性を向上させるため、或いは、発錆を防止するための親油化処理が施されることがある。これにより、導体表面と、層間絶縁材及びソルダーレジスト等に含まれる樹脂との密着性及び濡れ性が向上し、回路の多層化、高密度化を安定し

て行うことができるようになる。

【0003】しかし、この親油化処理が施された基板に設けられたスルーホールに、従来より使用されているスルーホール充填用ペーストを充填し、硬化させた場合、このスルーホールの開口面に、スルーホール内部に向かって $20\sim300\mu m$ の凹部が形成されることがある。この凹部が形成されたまま、基板に積層を施した場合、凹部上の積層部にクラック、剥がれ等が発生し易いという問題がある。これまで、この凹部が形成される原因は、樹脂成分の硬化収縮、又は、揮発成分の揮発による体積減少であると考えられてきた。このため、硬化収縮の少ない樹脂を用いたり、溶剤を用いないペースト等の使用が試みられたが、凹部の形成を十分に防止することはできていない。

【0004】また、特開平8-83971号公報、特開平10-75027号公報、特開平10-200265号公報、特開平10-209615号公報、特開平10-224034号公報等には、プリント配線板に用いる穴埋めインク及び樹脂充填材、並びにこれらを用いたプリント配線板が開示されている。しかし、これらはいずれも親油化処理された基板に設けられたスルーホールに使用することを想定している技術ではない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記問題を解決するものであり、特に、スルーホール周縁に樹脂等に対する濡れ性が高い導体層が形成されている場合であっても、スルーホール充填用ペーストを充填し硬化させた後のスルーホールの開口面に凹部が形成されることを防止することができ、且つ可使時間が十分に長いスルーホール充填用ペーストを提供することを目的とする。また、このスルーホール充填用ペーストを用いたプリント配線板及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、スルーホールにスルーホール充填用ペースト（以下、単にペーストともいう。）を充填した後、加熱硬化させる過程で軟化したペーストが、特に周縁導体層の表面の樹脂に対する濡れ性が高い場合に、この周縁導体層を伝って急速に流れ出す（以下、この現象を「ブリードアウト」と言う。）ために、凹部（図1におけるD）が形成されることを見い出し、この知見に基づきなされたものである。即ち、ペーストを硬化させるために加熱し始めてから、ブリードアウトしなくなる程度にまでゲル化乃至硬化までの時間を短くすることで、このブリードアウトを防止することができるものと考えられる。しかし、単にペーストのゲル化乃至硬化までに要する時間を短くするために、高い活性を有する硬化剤を使用した場合、同時に可使時間は短くなる。可使時間が短いと、作業性及び量産する場合の効率性において大きな不利となる。本発明はこれらを同時に解消するものである。

【0007】第1発明のスルーホール充填用ペーストは、プリント配線板に用いられるスルーホール充填用ペーストであり、示差走査熱量計により $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の速度で昇温させた場合に、独立した2つの発熱ピークを有する発熱曲線が得られ、該発熱曲線から求められる硬化開始温度が $90\sim135^{\circ}\text{C}$ であることを特徴とする。

【0008】上記「プリント配線板」は、その中心層に「基板」を備える。この基板には厚さ方向に貫通する「スルーホール」が設けられている。このスルーホールの開口端の周縁であり、スルーホールの形成された基板の外表面には「周縁導体層」（図1における31）が設けられている。また、通常、スルーホールの内壁面には壁面導体層（図1における32）が設けられている。この壁面導体層は、周縁導体層を含む基板の表裏又はプリント配線板内等に設けられた導体層同士を導通させる機能を有する。このスルーホールの、アスペクト比（基板の厚さ／スルーホールの孔径）は、特に限定されないが、通常、 $2\sim4$ である。尚、周縁導体層及び壁面導体層は同材料により、且つ連続して形成され、周縁導体層及び壁面導体層が一体となっていてもよい。また、本発明において上記基板及び導体層等の材質は特に限定されない。また、プリント配線板の材質等も特に限定されない。

【0009】上記「発熱曲線」は、「示差走査熱量計」を用いた示差走査熱量測定（以下、単にDSCともいう。）により得られ、独立した2つの発熱ピーク有する。この測定は、測定対象は異なるがJIS K 7121に準じて行うものとする。これにより加熱温度と硬化温度の相関等の諸特性を評価することができる。JIS K 7121に言う試験片は、本発明においてはペーストである。従って、「試験片の状態調節」、「試験片」はそれぞれ「ペーストの状態調節」、「ペースト」と言うことができる。ペーストの状態調節は、原則として、温度 $23\pm2^{\circ}\text{C}$ 及び相対湿度 $50\pm5\%$ において6~8時間静置して行い、熱処理等は一切行わない。また、ペーストはペースト状のまま測定するため、寸法に関する規定はない。

【0010】上記「硬化開始温度」は、JIS K 7121に規定された補外融解開始温度の求め方に準じて算出するものとする。即ち、低温側のペースラインを高温側に延長した直線と、低温側の発熱ピークにおける、低温側の曲線に勾配が最大になる点で引いた接線の交点の温度を硬化開始温度とする。但し、JIS K 7121では吸熱曲線であるのに対し、本発明では発熱曲線となる。この発熱曲線から求められる硬化開始温度は $90\sim135^{\circ}\text{C}$ であることが好ましく、 $100\sim130^{\circ}\text{C}$ であることがより好ましく、 $110\sim130^{\circ}\text{C}$ であることが特に好ましい。硬化開始温度が 90°C 未満であると、各種の樹脂等を混合することによりペーストを調製した直後から、このペーストがゲル化乃至硬化等するため、

可使時間が短くなり好ましくない。また、この温度が135°Cを越える場合は、ブリードアウトによりスルーホール外へ流出するペースト量が多くなりスルーホールの開口面に凹部が形成され易くなり好ましくない。

【0011】この凹部の形成は、低温側の発熱ピーク温度にも影響される。この低温側の発熱ピーク温度は、JIS K 7121に規定された融解ピーク温度の求め方に準ずるものとする。即ち、発熱曲線の有する2つの発熱ピークのうち、低温側にある発熱ピークの頂点の温度を低温側の発熱ピーク温度とする。但し、JIS K 7121では吸熱曲線であるのに対し、本発明では発熱曲線となる。この低温側の発熱ピーク温度は、100~140°Cであることが好ましく、100~135°Cであることがより好ましく、105~135°Cであることが特に好ましい。この低温側の発熱ピーク温度が100°C未満であると、ペーストの可使時間が短くなり好ましくない。また、この温度が140°Cを超えるとブリードアウトによりスルーホール外へ流出するペースト量が多くなりスルーホールの開口面に凹部が形成され易くなり好ましくない。

【0012】更に、凹部の形成は、硬化開始温度と低温側の発熱ピーク温度との温度差によっても影響される。このため第2発明のように、硬化開始温度と、発熱曲線から求められる低温側の発熱ピーク温度との上記「温度差」は20°C以下（通常、3°C以上）であることが好ましい。この温度差は3~15°Cであることがより好ましく、3~10°Cであることが更に好ましい。この温度差が20°Cを越えると、ペーストを硬化するために加熱し始めてから、硬化するまでの時間が長くなる。そのためブリードアウトし易く、凹部の形成を十分に防止することができない。

【0013】尚、発熱曲線が2つ以上の発熱ピークを有する場合に、これらの発熱ピークが上記「独立」であるとは、図3における参考例1のように、より低温側に位置する発熱ピークとより高温側に位置する発熱ピークとの間の最低の発熱量を示す点aと、このa点を含む直線をベースラインの延長線に垂下し、交わる点bとの発熱量の差が、0.5mW以下であることを意味するものとする。参考例1はa点とb点の発熱量の差が0.5mW以下である場合を示すものであり、このような場合、2つの発熱ピークは独立である。一方、図4の参考例2はa点とb点との発熱量の差が、0.5mWを超える場合を示すものであり、このような場合、2つの発熱ピークは独立ではない。この差は0.3mW以下であることが好ましく、更に0.2mW以下であるとより好ましい。これにより可使時間を長くすることができる。

【0014】尚、本発明の発熱曲線においては、図4に示すように発熱量が負の値で示されることもあるが、これは、示差走査熱量計による昇温を開始した直後に、標準試料と測定試料との熱容量の差から生じるものであ

り、実際に吸熱していることを示すものではない。測定する試料の実際の発熱量は、昇温開始後にベースラインが安定し始めた点を発熱量0mWとする。

【0015】上記「スルーホール充填用ペースト」は、スルーホールに充填され、硬化され生成する硬化体によりスルーホール内を埋めることのできるペーストである。このペーストは熱硬化性樹脂及び硬化剤を含有する。この熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、アミノ樹脂、ポリウレタン樹脂、シリコーン樹脂、付加重合型ポリイミド樹脂及びビスマレイミド型ポリイミド樹脂等を使用することができる。これらのうち、耐熱性、絶縁性、耐湿性及び機械的強度が高く、熱膨張率が小さく、硬化による収縮率が小さいため、エポキシ樹脂、付加重合型ポリイミド樹脂及びビスマレイミド型ポリイミド樹脂を使用することが好ましい。

【0016】この熱硬化性樹脂としては、第3発明のようにエポキシ系樹脂を使用することが好ましい。この「エポキシ系樹脂」としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、臭化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ビスフェノールAF型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、フルオレン型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、オルソクレゾール型エポキシ樹脂、トリスピドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂及びテトラフェノールエタン型エポキシ樹脂等を使用することができる。これらはいずれも耐熱性等に優れる。

【0017】これらのうちでも、特に、ビスフェノールA型エポキシ樹脂（品名；E-828）、ビスフェノールF型エポキシ樹脂（品名；E-807）及びフェノールノボラック型エポキシ樹脂等（品名；E-152）を使用することが好ましく、これらの樹脂のうちでもとりわけ低塩素化されたエポキシ樹脂である、ビスフェノールA型エポキシ樹脂（品名；YL980）及びビスフェノールF型エポキシ樹脂（品名；YL983U）を使用することが好ましい。この低塩素化エポキシ樹脂を使用することで、プリント配線板を高温多湿の環境下において使用した場合であっても、回路のショートを防止することができる。尚、これらのエポキシ系樹脂は単独で用いても、また2種以上を混合して用いてもよい。更に、その他の化合物等により変性されていてもよい。また、上記で示した品名はいずれも油化シェルエポキシ社の商品名である。

【0018】これらのエポキシ系樹脂は硬化剤の種類によって得られる硬化体の性質が大きく異なるため、特に、耐熱性が高く、吸水性が低く、絶縁性が高い硬化体を形成することができ、活性が高く、可使時間を長くすることができる硬化剤を使用することが好ましい。このような「硬化剤」としては、ポリアミン、酸無水物、ポ

リフェノール、イソシアネート、有機酸、アミン類、イミダゾール及びルイス酸等を使用することができる。これらのうち、イミダゾール系硬化剤を使用することが好ましい。更に、イミダゾール系硬化剤の中でも、第3発明のように一般式（1）で表される化合物（以下、単にトリメリテイト系硬化剤という。）を使用することが好ましい。この化合物はイミダゾール系化合物とトリメリット酸を反応させて得られるものである。これにより前記のような硬化開始温度等の温度特性を有するペーストを製造することができる。

【0019】このようなトリメリテイト系硬化剤としては、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾールトリメリテイト（2E4MZ-CNS）、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾールトリメリテイト（C11Z-CNS）、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾールトリメリテイト（2PZ-CNS）、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾールトリメリテイト等を挙げることができる。尚、これらのトリメリテイト系硬化剤は単独で用いても、また、2種以上を混合して用いてもよい。また、上記で示した品名はいずれも四国化成工業株式会社の商品名である。

【0020】このエポキシ系樹脂と硬化剤との配合割合は、エポキシ系樹脂及び硬化剤の合計量を100重量部（以下、単に部という。）とした場合に、エポキシ系樹脂は90～98部であり、硬化剤は2～10部（より好ましくはエポキシ系樹脂は92～97部、硬化剤は3～8部）とすることが好ましい。エポキシ系樹脂は配合割合が98部を超えると、即ち、硬化剤の配合割合が2部未満であるとエポキシ系樹脂を十分に硬化させることができないため好ましくない。また、エポキシ系樹脂の配合割合が90部未満であると、即ち、硬化剤の配合割合が10部を超えると硬化体の耐熱性が低下し易いため好ましくない。

【0021】本発明のペーストの硬化による収縮を更に低減するために、また、同時に熱膨張率を基板を構成する素材に近づけるために各種のフィラーを添加することができる。このようなフィラーとしてはシリカ、アルミナ等からなる無機フィラー、銅、ニッケル、鉄等からなる金属フィラー及びこれらの混合物等を使用することができる。これらのフィラーの材質等は、ペーストを硬化させた後の硬化体の熱安定性、耐湿性及び機械的強度等を考慮して選択することが好ましい。

【0022】また、フィラーの粒径は、ペーストの粘度及びペーストを硬化させた後の硬化体の機械的強度等を考慮して選択することが好ましく、通常0.1～20μm（より好ましくは0.1～10μm）であるものを使用することができる。このフィラーの粒径が20μmを超えるとフィラーと樹脂との界面で割れが発生することがあり好ましくなく、0.1μm未満であると取り扱いにくく好ましくない。

【0023】このフィラーはペーストを100部とした場合に、25～300部（より好ましくは60～150部、更に好ましくは90～130部）配合することが好ましい。このような配合割合で、エポキシ系樹脂、硬化剤及びフィラーを配合することにより、ペーストの粘度は10～2000Pa·s（より好ましくは50～1500Pa·s、更には100～1000Pa·s）とすることができる。

【0024】第1乃至第3発明のペーストは第4発明のように、周縁導体層が親油化処理されたスルーホールに好適に使用することができる。このような親油化処理された周縁導体層の表面は、樹脂等に対する親和性が高く、ブリードアウトし易いため、また、ブリードアウトするペーストの量が増加し易いために、凹部は特に生じやすい。しかし、第1乃至第3発明のペーストを用いることで、その凹部は、スルーホール内部に向かって10μm未満（好ましくは5μm未満、更には形成されない。）の深さに留めることができます。この程度の凹部であれば、何ら問題なく積層を施すことができる。尚、通常、この親油化処理は周縁導体層だけでなく壁面導体層にも施されている。

【0025】上記「親油化処理」とは、通常、少なくとも導体層表面を、カップリング剤等により被覆すること意味するものとする。このようなカップリング剤としては、シリコン系カップリング剤、チタン系カップリング剤、ジルコニウム系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤等を挙げることができる。具体的には、シリコン系カップリング剤（シランカップリング剤）としては、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリス（β-メトキシエトキシ）シラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、γ-（メタクリロイルオキシプロピル）トリメトキシシラン、β-（3,4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、γ-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシジルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、N-β-（アミノエチル）-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β-（アミノエチル）-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、イミダゾール系シラン化合物、ベンズイミダゾール系シラン化合物、ピストリアルコキシシリル化合物等を挙げることができる。

【0026】また、チタン系カップリング剤としては、ジイソプロポキシビス（アセチルアセトナト）チタン、イソプロポキシ（2-エチル-1,3-ヘキサジオラト）チタン、ジイソプロポキシビス（トリエタノールアミナト）チタン、ジ（2-エチルヘキソキシ）ビス（2-エチル-1,3-ヘキサンジオラト）チタン、ジ-n-アブトキシビス（トリエタノールアミナト）チタン、テ

トラアセチルアセトネートチタン、ヒドロキシビス（ラクトン）チタン、イソプロピルトリイソステアロルイルチタネート、イソプロピルトリ-*n*-ドデシルベンゼンスルホニルチタネート、イソプロピルトリス（ジオクチルビロホスフェート）チタネート、テトラインプロピルビス（ジオクチルホスファイト）チタネート、テトラオクチルビス（ジトリデシルホスファイト）チタネート、テトラ（2,2-ジアリルオキシメチル-1-ブチル）ビス（ジ-トリデシル）ホスファイトチタネート、ビス（ジオクチルビロホスフェート）オキシアセテートチタネート、ビス（ジオクチルビロホスフェート）エチレンチタネート、イソプロピルトリ（N-アミノエチルアミノエチル）チタネートを挙げることができる。

【0027】この他、ジルコニウム系カップリング剤であるアセチルアセトトリプトキシジルコニウム、アルミニウム系カップリング剤である（アルキルアセトアセタト）アルミニウムジイソプロピレート、バナジウム系カップリング剤であるバナジウムオキシアセチルアセトネート等も挙げができる。これらの各カップリング剤は単独で用いてもよく、また、2種以上を混合して用いてもよい。また、これら以外にも他の化合物が含有されてもよい。

【0028】このような親油化処理により、周縁導体層表面の水に対する接触角は90度以上（更に93度以上、特に95度以上、通常120度以下）となることがある。本発明のペーストはこのような高い接触角を有する周縁導体層を備えるスルーホールに特に好適に使用することができる。本発明のペーストを、このようなスルーホールに用いた場合であっても、スルーホールの開口面に形成される凹部は、スルーホールの内部に向かって10μm未満（好ましくは5μm未満、更には形成されない）の深さに留めることができる。この程度の凹部であれば何ら問題なく積層を施すことができる。

【0029】この水に対する接触角が90度以上となる周縁導体層は、この周縁導体層の表面を防錆するため、及び／又はこの周縁導体層上に更に積層される樹脂層の密着性を向上させるために、前記のような親油化処理が施されることにより形成される。この接触角は、温度20～25℃、湿度40～60%において接触角測定器により計測される角度であるものとする。また、その計測方法は以下の通りである。まず、被測定物の被測定面が水平となるように、平行器で調整する。この平行となつた被測定面に、純水をその直径が1.5～2mm（好ましくは2mm）となるように、極静かに滴下又は付着させる。これにより形成された水滴と被測定面と大気との接点から、水滴と大気との界面に接線をひく。この接線と被測定面とのなす角度のうち水滴を含む角度を、接触角測定器により読みとった値を接触角とする。

【0030】通常、導体層として多く使用される金属銅表面において接触角を測定した場合、粗化処理が施され

ていない導体層表面では70～85度である。また、酸化処理（通常、黒化処理と称される）による粗化処理が施された導体層表面では75～90度である。更に、金属銅表面を溶出させる粗化処理が施された導体層表面（微細な凹凸が形成された金属銅）では85～100度である。

【0031】本第5発明のプリント配線板は、基板に設けられたスルーホールと、該基板の外表面であり且つ該スルーホールの開口端の周縁に形成された周縁導体層と、を備えるプリント配線板において、該スルーホールの内部は請求項1乃至4のうちのいずれか1項に記載のスルーホール充填用ペーストからなる硬化体により構成されていることを特徴とする。

【0032】上記「プリント配線板」、「基板」、「スルーホール」、「周縁導体層」、「スルーホール充填用ペースト」の各々は前記、第1乃至第4発明におけると同様である。通常、このようなプリント配線板は図2に示すような構造を有する。即ち、基板1に設けられたスルーホールの周縁及び内壁面には周縁導体層31及び壁面導体層32を有し、このスルーホールは本第1乃至第4発明のペーストからなる硬化体2により構成される。また、周縁導体層表面は、更に層間絶縁層4により積層される。この層間絶縁層の表面には、更に導体層33が形成される。この導体層33の表面には、更にソルダーレジスト層5が形成される。尚、層間絶縁層及び導体層は基板の裏面に2層以上形成されていてもよい。但し、ソルダーレジスト層は最外層にのみ形成される。

【0033】また、本発明のプリント配線板は、第6発明のように、周縁導体層に前記と同様の親油化処理が施されている場合であっても、更に、第7発明のように、その親油化処理によって水に対する接触角が90度以上（更には93度以上、特に95度以上）であっても、スルーホールを第1乃至第4発明に記載のペーストで充填し、硬化させることで、そのスルーホールの開口端に形成される凹部は、10μm未満（好ましくは5μm未満、更には、形成されない）とすることができ、この基板上には良好な積層を施すことができる。従って、高温多湿の環境下であっても、クラック、剥がれ及び湾曲等を生じることない高い信頼性を有するプリント配線板とすることができます。尚、このプリント配線板は多層プリント配線板だけでなく、両面プリント配線板等であってもよい。

【0034】本第8発明のプリント配線板の製造方法は、基板の外表面であり且つ該基板に設けられたスルーホールの開口端の周縁に形成された周縁導体層の表面に親油化処理を施し、次いで、該スルーホールに請求項1乃至4のうちのいずれか1項に記載のスルーホール充填用ペーストを充填し、その後、該スルーホール充填用ペーストを加熱し、硬化させる工程を備えることを特徴とする。

【0035】上記「プリント配線板」、「スルーホール」、「周縁導体層」及び「親油化処理」は前記第1乃至第4発明におけると同様である。また、第9発明のように、親油化処理を施した後の上記周縁導体層の表面の水に対する接触角が90度以上である場合に、この製造方法は特に好適に用いることができる。尚、上記「接触角」は前記第1乃至第4発明におけると同様である。

【0036】本第1乃至第4発明のペーストの可使時間は長く且つこのペーストを使用するとスルーホールの開口面の凹部の形成を防止することができる理由は定かでない。しかし、以下のように推察することができる。即ち、トリメリテイト系硬化剤は、イミダゾール系化合物とトリメリット酸との塩であり、この硬化剤をエポキシ系樹脂の硬化に使用すると、トリメリット酸中のカルボキシル基と、エポキシ系樹脂の重付加反応が起こり、その後、イミダゾール系化合物を触媒としたエポキシ樹脂の重合反応が進行するものと考えられる。これは発熱曲線に独立した2つのピークが現れることから推測され、低温側の発熱ピークは重付加反応により、高温側の発熱ピークは重合反応がにあたるものと考えられる。

【0037】即ち、本発明のペーストを加熱した場合、硬化開始温度を超えると重付加反応が急速に進行し、樹

脂の分子量が増大し、粘度が増すためにブリードアウトを防止することができ、且つ、その後に起こるエポキシ系樹脂の重合反応により十分な耐熱性を有する硬化体が得られるものと考えられる。更に、硬化剤の活性の高低は、イミダゾール系化合物の塩基性の強さによって影響を受けることが考えられ、この塩基性を低減させることで、ペーストの可使時間を長くすることができる。本発明に使用するトリメリテイト系硬化剤は有機酸塩を形成するために、イミダゾール系化合物の塩基性は低減されている。従って、このペーストの可使時間は長いものと考えられる。

【0038】

【発明の実施の形態】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

実施例

(1) ペーストの調製

表1に示すエポキシ樹脂及び硬化剤を、表1に示す量比で3本ロールミルによって混合し、十分に分散させ、実験例1～5のスルーホール充填用ペーストを調製した。

【0039】

【表1】

表1

	樹脂		硬化剤		フィラー		硬化開始 温度(℃)	低温側の 発熱ピーク 温度(℃)	凹部の形成		可使 時間 (時間)
	種類	量 (部)	種類	量 (部)	種類	量 (部)			黒化処理後	防錆処理後	
実 験 例	1	E-A 95	K-A	5	F-A 100		130	169	なし	△	>240
	2		K-B				107	117		なし	
	3		K-C				119	128		なし	
	4		K-D				*139	154	○	×	<24
	5		K-E				111	120	なし	なし	
	6		K-F				115	124		なし	48

【0040】但し、表1において、

①エポキシ樹脂

E-A；ビスフェノールA型エポキシ樹脂、株式会社油化シェル製、商品名「YL980」

②硬化剤

K-A；1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾールトリメリテイト、四国化成工業株式会社製、商品名「2E4MZ-CNS」

K-B；1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾルトリメリテイト、四国化成工業株式会社製、商品名「C11Z-CNS」

K-C；1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾールトリメリテイト、四国化成工業株式会社製、商品名「2PZ-CNS」

K-D；2,4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル-(1')]-エチル-*s*-トリアジン、四国化成工業株式会社製、商品名「2MZA」

K-E；2-エチル-4-メチルイミダゾール、四国化成工業株式会社製、商品名「2E4MZ」

K-F；2-フェニルイミダゾール、四国化成工業株式会社製、商品名「2PZ」

③フィラー

F-A；シリカフィラー、株式会社龍森製、商品名「SOC2」

【0041】(2) 示差走査熱量の測定

実験例1～5の各々のペースト $5 \pm 1 \text{ mg}$ について、示差走査熱量計（セイコー電子工業株式会社製、形式「DSC22」）により温度30～180°Cで、10°C/分

の速度で昇温させてDSC曲線を得た。このDSC曲線より前記に示す方法により硬化開始温度及び発熱ピーク温度を求めた。これらの温度を表1に併記する。また、実験例3及び4の発熱曲線を図4に示す。このうち実験例4の発熱曲線は発熱ピークが1つであるのに対して、実験例3では発熱ピークが独立して、2つ認められることが分かる。この図4におけるc及びdは実験例3の硬化開始温度及び低温側の発熱ピーク温度である。またe、fは実験例4の硬化開始温度及び低温側の発熱ピーク温度である。c、d、e、fは各々119°C、128°C、139°C、154°Cである。

【0042】(3) 基板の導体層表面の処理

以下の2種類のうちのいずれかの処理を基板に施し、周縁導体層の接触角を測定した。

【1】接触角の測定方法

接触角測定器（協和界面科学株式会社製、商品名「CA-A」）により測定した。また、その方法は付属の説明書に従い行った。即ち、純水（電気伝導率が $0 \sim 1 \mu\text{s}/\text{cm}$ である純水。）を液滴調整器により調整し、滴下用の針先に液滴を形成した。この液滴はQI光学内目盛りで15~20目盛りであり、直径が約2mmの液滴とした。この液滴に向かって、基板を固定した試料台を上昇させ、液滴に基板をゆっくり触れさせて、基板上に液滴を移動させた。レンズに十字が描かれた拡大鏡から、この液滴を目視しながら、十字により液滴の頂点を探した。即ち、図6の(a)のように、液滴と大気との界面に十字を合わせた後、図6の(b)のように、十字を垂直に移動し、十字の交差点と、液滴及び大気の界面とを合わせる。この十字の交差点と、液滴及び大気の界面とが交わる点が液滴の頂点である。その頂点と、基板と液滴と大気との界面である接点を直線で結ぶ。即ち、図6の(c)のようとする。この直線と試料台との角度θの2倍を接触角とした。

【0043】(2) 周縁導体層の表面処理及びその表面の接触角の測定

①黒化処理を施した後の周縁導体層の接触角

エポキシ樹脂製の基板を75°CのNaClO₂水溶液に5分間浸漬し、導体表面を粗面化した。この黒化処理を施した周縁導体層（周縁導体層の表面は酸化銅である。）の接触角を測定したところ87度であった。

②防錆処理（親油化処理）を施した周縁導体層の接触角
基板の導体表面を市販のマイクロエッティング液によって粗面化した後、更に、付属の防錆液に1分間浸漬して防錆処理（親油化処理）を施した。この処理を施した周縁導体層の接触角を測定したところ101度であった。

【0044】(4) 各ペーストの充填及び硬化

(1) 調製した実験例1~5のペーストを、黒化処理又は防錆処理が施されたエポキシ樹脂製の基板に設けられたスルーホールに各々充填し、温度120°Cで20分間加熱した後、更に、150°Cで5時間加熱した。この

ようにして得られた基板のスルーホールを測定顕微鏡により観察し、その凹部の有無及び深さを評価した。この結果を表1に併記する。但し、表1における「なし」は凹部の形成のないもの、「○」は10μm未満の凹部が形成されたもの、「△」は10~20μmの凹部が形成されたもの、「×」は20μm以上の凹部が形成されたものをそれぞれ表す。尚、表1において*は本第1発明の範囲外であることを表す。

【0045】(5) 可使時間の測定

(1) 調整した実験例1~5のペーストを23°Cにおいて、放置し、24時間毎に回転粘度計（RION社製、形式「VISCOTESTER VT-04」）により粘度を測定した。ペーストを調製した直後に測定した粘度の2倍の粘度になるまでの時間を可使時間とした。この結果を表1に併記する。

【0046】表1の結果より、ペーストの硬化開始温度が130°C以下であれば、黒化処理が施された基板においても、親油化処理である防錆処理が施された基板においても凹部が形成されないことが分かる。更に、実験例4のように硬化剤としてトリメリテイト系硬化剤でないものを使用した場合、ブリードアウトを十分に防止することができない。これに対して、本発明にいうトリメリテイト系硬化剤を使用することで可使時間は十分に長くすることができる事が分かる。尚、実験例3における2つの発熱ピーク間の最低発熱量とベースラインの延長線との発熱量差は0.2mWであるため発熱ピークは独立である。

【0047】これに対して、図7及び図8に示すように、実験例5及び6の硬化開始温度は各々111°C及び115°Cと第1発明の範囲内であるため、ブリードアウトは十分に防止することができる。しかし、実験例5では発熱ピークが1つしかないため、また、実験例6では2つの発熱ピーク間の最低発熱量とベースラインの延長線との発熱量差は4.5mWであり、第1発明に言う独立した2つの発熱ピーク有していない。このため、実験例5及び実験例6は可使時間はトリメリテイト系硬化剤を使用した場合の5分の1以下となっていることが分かる。

【0048】尚、本発明においては、上記の具体的な実施例に示すものに限らず、目的、用途に応じて本発明の範囲内で種々変更した実施例とすることができる。即ち、本発明に実質的に影響を及ぼさない範囲で、他の成分を混合してもよい。例えば、絶縁性及び耐湿性等に実質的に影響を及ぼさない範囲で、溶剤、着色剤、レベリング剤、粘度調整剤、安定剤等を添加することもできる。また、本発明のペーストは、通常、スルーホールに充填され使用されるが、ピア等他の穴、孔及び溝等を充填する目的で使用することもできる。

【0049】

【発明の効果】本第1乃至4発明によると、表面に防錆

処理及び樹脂との密着性を向上させるための親油化処理等が施された周縁導体層を有するスルーホールであっても、ブリードアウトすることなく、更には、スルーホールの開口面に凹部が形成されることなく硬化させることができるべきを得ることができる。また、同時に可使時間が十分に長いペーストを得ることができる。更に、本第5乃至第7発明によると、親油化処理が施された基板に設けられたスルーホールにペーストを充填し、硬化させた基板を備えるプリント配線板であっても、クラック、剥がれ及び湾曲等を生じることのなく、密着性に優れたプリント配線板を得ることができる。更に、第8及び第9発明によると、親油化処理を施すことにより、水に対する接触角が90度以上である周縁導体層を形成された場合であっても、効果的にブリードアウトを防止し、凹部の形成を抑制することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】(A)はスルーホールの開口面に凹部が形成されることなくスルーホール充填用ペーストが硬化した状態のスルーホールの周縁の構成を模式的に示す断面図である。(B)はブリードアウトしたために、凹部が形成

された状態のスルーホールの周縁の構成を模式的に示す断面図である。

【図2】本発明のスルーホール充填用ペーストを充填し、硬化させたプリント配線板の構成の一例を、模式的に示す断面図である。

【図3】参考例1の発熱曲線により発熱ピークの独立を示す説明図である。

【図4】参考例2の発熱曲線により発熱ピークの非独立を示す説明図である。

【図5】実験例3及び4の硬化開始温度、発熱ピーク温度を示すグラフである。

【図6】接触角の測定方法を模式的に示す説明図である。

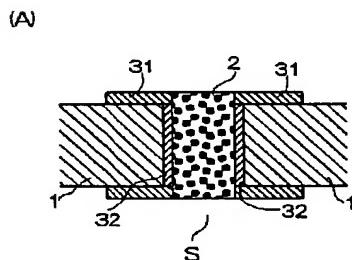
【図7】実験例5の発熱曲線を示すグラフである。

【図8】実験例6の発熱曲線を示すグラフである。

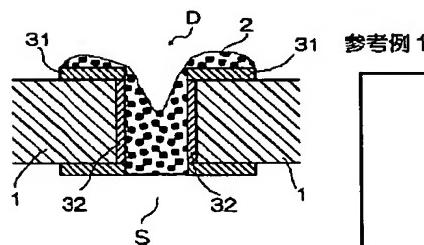
【符号の説明】

S ; スルーホール、D ; 凹部、1 ; 基板、2 ; スルーホール充填用ペーストからなる硬化体、31 ; 周縁導体層、32 ; 壁面導体層、33 ; 導体層、4 ; 層間絶縁層、5 ; ソルダーレジスト層。

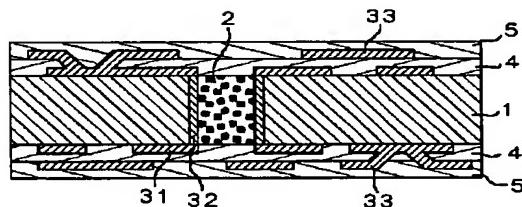
【図1】



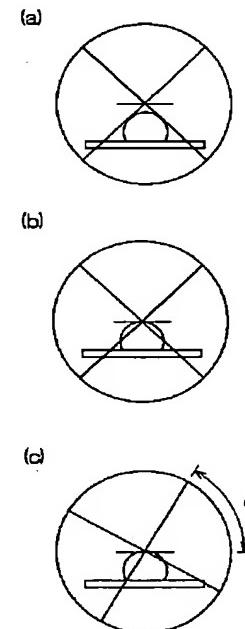
(B)



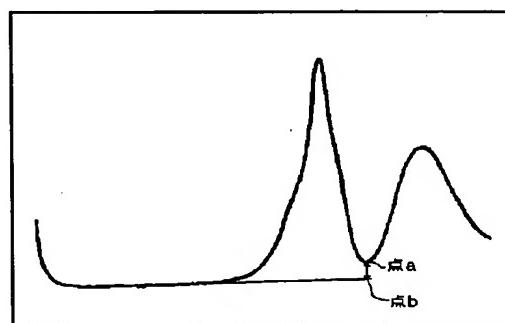
【図2】



【図6】

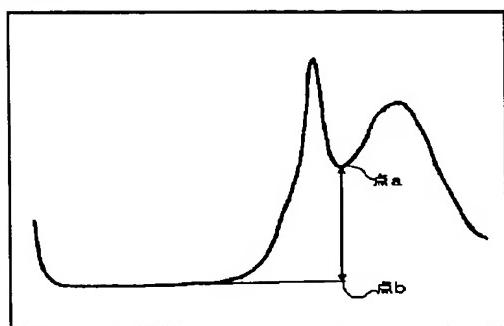


【図3】



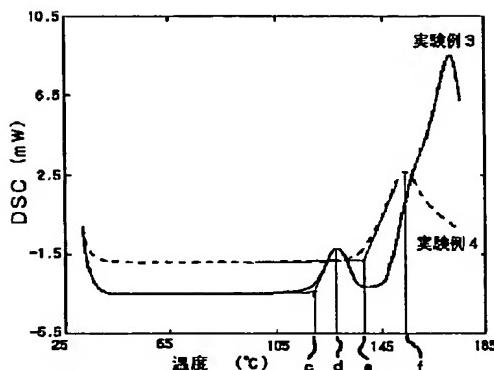
【図4】

参考例2



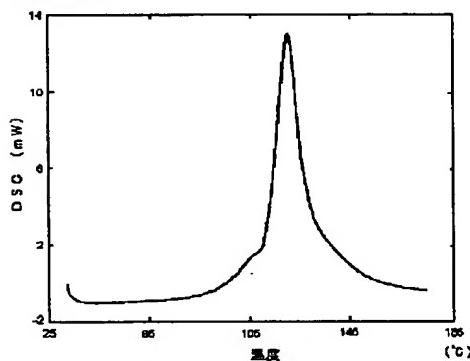
【図7】

【図5】

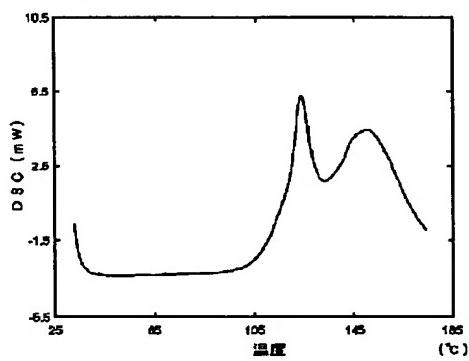


【図8】

実験例5



実験例6



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

H 05 K 1/11
3/40

識別記号

F I
H 05 K 1/11
3/40テーマコード(参考)
N
K

(72) 発明者 奥山 雅彦

名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊
陶業株式会社内

F ターム(参考) 4E351 AA01 AA06 BB49 CC22 CC31
EE01 EE03 EE06 EE08 EE16
EE27 GG16
4J002 BJ001 CC041 CC231 CC241
CD001 CF211 CK001 CP001
EU106 EU116 FD146 GQ00
HA05
4J036 AC02 AC03 AD07 AD08 AD21
AF05 AF06 AF08 AF15 DB22
DC41 FA02 FA05 JA07 JA08
4J038 DA061 DA131 DA141 DA161
DB001 DB061 DB071 DB081
DD181 DG001 DG262 DJ021
DL001 JA35 JA52 JB04
JB05 JB32 KA03 KA08 PB09
PC02 PC08
5E317 AA24 BB01 BB11 CD27 GG16
GG20

This Page Blank (uspto)